

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001809

International filing date: 08 February 2005 (08.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-039143
Filing date: 17 February 2004 (17.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

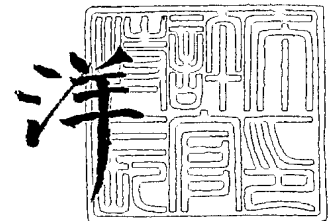
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 9 1 4 3]

出 願 人 学 校 法 人 明 治 大 学
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 2K3P25MD15
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田 1 - 1 - 1 学校法人明治大学内
 【氏名】 宮腰 哲雄
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区東三田 1 - 1 - 1 学校法人明治大学内
 【氏名】 永瀬 喜助
【特許出願人】
 【識別番号】 801000027
 【住所又は居所】 東京都千代田区神田駿河台 1 - 1
 【氏名又は名称】 学校法人明治大学
【代理人】
 【識別番号】 100101719
 【住所又は居所】 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 1 0 号 野口特許事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野口 恭弘
 【電話番号】 03-3519-7788
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 081571
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0302704

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

天然産生漆および貴金属コロイド液の混合物を微粒化したことを特徴とするコロイダル貴金属含有漆系塗料。

【請求項 2】

クロメ処理を施して得られた脱水精製漆および貴金属コロイド液の混合物を攪拌して得られることを特徴とするコロイダル貴金属含有漆系塗料。

【請求項 3】

貴金属コロイド液が金コロイド液または銀コロイド液である請求項 1 又は 2 記載の漆系塗料。

【請求項 4】

顔料分散安定剤により分散安定化された貴金属コロイド液である請求項 1 ～ 3 いずれか 1 つに記載の漆系塗料。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 いずれか 1 つに記載の漆系塗料で塗装された漆塗装材。

【請求項 6】

木製品である請求項 5 記載の漆塗装材。

【書類名】明細書

【発明の名称】コロイダル貴金属含有漆系塗料及び塗装材

【技術分野】

【0001】

本発明は漆系塗料に関し、さらに詳しくは、天然産の漆液と金コロイド液や銀コロイド液などの貴金属コロイド液を混合した漆系塗料またはこの塗料を混練り脱水精製して得られるコロイダル貴金属含有漆系塗料に関するものである。

【背景技術】

【0002】

天然の漆液は油中水滴型のエマルションであり、ウルシオール（脂質成分）、ゴム質（多糖）、含窒素物（糖蛋白）、ラッカーゼ（酵素）及び水で構成されている。生漆エマルションの水滴粒径は約10マイクロメートル（ μm ）であるが、「ナヤシ」または「クロメ」による加熱処理をした精製漆の平均水滴粒径は約1 μm である。これを塗膜にして高湿度の漆室中に静置すると、水滴中に含まれるラッカーゼ酵素がウルシオールを酸化し、ウルシオールキノンの生成、ジベンゾフランの生成、キノノーオレフィン付加重合物の生成などによる抗酸化力の減少により側鎖の自動酸化反応で乾燥硬化する（非特許文献1参照）。

漆塗膜はふっくら感、しっとり感、深み感などの高級感を発現し数千年の保存に耐えることは周知の事実であるが、エマルションの分散粒径が比較的大きいために塗膜の光沢は低くなる。このために重合荏油やロジン変性重合亜麻仁油などを混合したり、乾燥塗膜表面の水研ぎ、胴刷りによる蠟色仕上げにより漆塗膜に光沢を付与することが行われている。

【0003】

【非特許文献1】永瀬喜助、宮腰哲雄、日化、No.10, 587(2001), No.3, 377(2002)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする一つの課題は、漆塗膜に対する優れた光沢の付与と乾燥性の向上、および耐光性の改善である。さらに別の課題は、環境対応型の白檀塗装や玉虫塗りなど高級塗装材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の上記課題は以下の手段により解決された。以下に好ましい実施態様とともに列記する。

項1) 天然産漆及び貴金属コロイド液の混合物を微粒化したことを特徴とするコロイダル貴金属含有漆系塗料、

項2) クロメ処理を施して得られた脱水精製漆および貴金属コロイド液の混合物を攪拌して得られることを特徴とするコロイダル貴金属含有漆系塗料、

項3) 貴金属コロイド液が金コロイド液または銀コロイド液である項1)又は項2)記載の漆系塗料、

項4) 顔料分散安定化高分子により分散安定化された貴金属コロイド液である項1)～3)いずれか1つに記載の漆系塗料、

項5) 項1)～4)いずれか1つに記載の漆系塗料で塗装された漆塗装材、

項6) 木製品である項5)に記載の漆塗装材。

【発明の効果】

【0006】

本発明に係るコロイダル貴金属含有漆は、硬化時間が短く、光沢のある深みを帯びた赤色又は黄色の漆塗膜を発現するのみならず塗膜耐光性の向上が達成できた。本発明の漆塗料は、貴金属コロイド色を利用した漆の高級塗装を可能にし、さらには環境対応型のエコロジカルな自然系塗料として作用する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の漆系塗料は、生漆液（油中水滴型（W/O型）エマルション）に貴金属コロイド液を混合して得られる混合物を攪拌等により微粒化することにより製造される。ここで「微粒子化」とは、漆エマルションにおける平均水滴粒径を $3\mu\text{m}$ 以下にすること、好ましくは $0.1\sim 1\mu\text{m}$ にすることを言う。

【0008】

原料の生漆は、通常 $20\sim 30$ 重量%の水分を含み、またエマルションのサイズも大きいために、そのままでは流展性が乏しく、仮に塗装しても光沢がなく平滑でない塗膜を与えるに過ぎない。生漆を木製の底の浅い容器に入れて擦り込むと、複合成分が均一に分散され、エマルションの微粒子化が達成できる。この処理を「ナヤシ」ともいう。さらに均一分散と同時に輻射線で加熱して、過剰な水分を除去することにより、流展性を付与することも広く行われる。この処理を「クロメ」とも称する。クロメは、漆液中のラッカーゼ酵素が失活しないように、温度を 45°C 以下に保って行われる。脱水の程度も、ラッカーゼ酵素が失活しないように、約 3% 程度の水分を残すように行われる。

脱水精製した漆にアマニ油や荏油（重合荏油やロジン変性重合亜麻仁油を含む。）などの油を加えた漆を朱合漆ともいい、本発明において原料として使用することができる。

【0009】

本発明において、生漆を使用する替わりに、上記の「ナヤシ」または「クロメ」処理を施したナヤシ漆もしくはクロメ漆または朱合漆を使用することができる。クロメ漆や朱合漆と貴金属コロイドを混合して容易にコロイダル貴金属含有漆系塗料を製造することもできる。

これらのコロイダル貴金属含有漆系塗料は、貴金属コロイドが安定に分散された着色漆塗料であり、外観が優れているのみならず耐久性に優れた塗装材を提供する。

【0010】

原料の生漆液には、国産の又は外国産の生漆液を使用できる。外国産には、中国産、ベトナム産、及びミャンマー産が含まれる。

【0011】

貴金属コロイド液は、貴金属のコロイド粒子と必要に応じて分散安定剤を含む。貴金属としては、金、銀、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金が例示できる。なかでも、金、銀、および白金が好ましく、金及び銀が特に好ましい。

貴金属コロイド液は、可溶性の貴金属塩溶液を、好ましくは顔料分散安定剤の存在下に、化学的に還元することにより製造することができる。例えば、金コロイド液の製造には塩化金酸を原料にすることができ、銀コロイド液の製造には硝酸銀や酢酸銀を原料に用いることができ、白金コロイド液の製造には塩化白金酸カリウムを原料にすることができる。

還元剤としては、 NaBH_4 等のアルカリ金属水素化ホウ素塩、ヒドラジン化合物、クエン酸ナトリウム等のクエン酸化合物、ジメチルアミノエタノール等のアルカノールアミン、等が挙げられる。貴金属化合物の溶液 1 モルに対して一般に還元剤を $1.5\sim 8$ モルの過剰に使用することが好ましい。還元反応に際して、金属モル濃度が 50mM 以上であることが好ましく、 100mM 以上であることがより好ましい。

貴金属コロイド液の溶媒としては、水、及び有機溶媒が共に使用でき、有機溶媒としては、アセトン、メタノール、エタノール、酢酸エチル等の単独使用または混合使用が可能である。

ヒドロゾルの方が貴金属コロイドの高い濃度（ 50mM 以上）が得易いので、オルガノゾルよりも好ましい。

【0012】

貴金属コロイドを安定に保存するためには、例えば電気透析によりイオン成分を除去する方法がある。電気透析には旭化成（株）のマイクロアナライザー S3 等を使用すること

ができる。電気透析により、貴金属コロイド液の安定性を向上させることができる。

【0013】

顔料分散安定剤としては、一般に顔料の分散安定化を目的として使用される極性高分子が好ましい。本発明において、この分散安定剤は好ましくは高分子化合物であり、「高分子」とは分子量が1万以上の化合物をいい、1万以上数十万以下が好ましい。極性高分子の極性基としては、コロイド状貴金属に対して親和性を有する基であり、酸性基（カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基など）、塩基性基（第3級アミノ基、第4級アンモニウム基、塩基性窒素原子を有する複素環基など）及び中性基（ポリアルキレンオキシ基、エポキシ基など）が例示でき、2種以上の極性基を有する極性高分子を貴金属コロイドの分散安定剤として使用することが好ましい。貴金属コロイド液が水溶液（ヒドロゾル）の場合には、上記の極性基を有する水溶性の極性高分子が好ましく使用することができ、貴金属コロイド液が有機溶剤溶液（オルガノゾル）の場合には、その有機溶剤に可溶の極性高分子を使用することができる。

顔料分散安定剤は公知であり、特開平4-210220号公報、特開平5-177123号公報、特開平6-100642号公報、特開昭46-7294号公報などに記載されている。またこのような顔料分散安定剤は、市販されており、ゼネカ社のソルスパーシリーズ、EFKAケミカル社のEFKAシリーズ、ビッケミー社のディスパースピックシリーズ、味の素（株）のアジスパーシリーズ、共栄社化学（株）のフローレンシリーズが例示できる。

分散安定高分子は貴金属コロイドの10mMあたり、1～20g使用することが好ましく、1～5g使用することがより好ましい。

【0014】

金コロイドは、そのコロイド金の粒径によって異なった色を示し、青、青紫、赤紫が例示できるが、本発明においては、赤紫の金コロイド液が好ましく使用できる。

貴金属コロイドの粒径は、数nm～数十nmであることが、優れた発色を得るために好ましい。

【0015】

金コロイド水性液の製造例は以下の通りであり、特開平11-80647号公報の実施例1と類似の方法である。

ビーカーに50mMの塩化金酸水溶液100mlを入れ、分散安定化のための極性高分子として、ゼネカ社製の「ソルスパーS27000」（商品名）の4gを溶解する。ジメチルアミノエタノール2.5mlを攪拌しながら加えて還元し赤色の金コロイド水性液を得る。

銀コロイド水性液の製造例は以下の通りであり、上記の公報の実施例3と類似の方法である。

ビーカーに硝酸酸性の100mM硝酸銀水溶液100mlを入れ、極性高分子として、ビッケミー社製の「ディスパーピック180」（商品名）5gを溶解する。ジメチルアミノエタノール2.5mlを攪拌しながら加えて還元し黄色の銀コロイド水溶液を得る。

【0016】

貴金属コロイド液を限外濾過することにより濃縮することができる。具体的な方法は、特開2003-103158に記載されている。

【0017】

生漆、クロメ処理漆又は朱合漆中の水や油を除く漆成分100gに対して混合しうる貴金属コロイド液の固形分は、目的とする色彩等を考慮して適宜選択できるが、一般に0.01～20gであり、好ましくは0.05～10gであり、より好ましくは0.05～1.0gである。二種以上の貴金属コロイドを混合使用することもでき、その場合には貴金属コロイドの総量を前記の範囲内とすることが好ましい。

【0018】

本発明の漆系塗料は、天然産生漆および貴金属コロイド液の混合物を微粒化することにより得られる。微粒化の処理は、この混合物を攪拌することにより達成でき、好ましく

は剪断力のかかった攪拌が好ましい。具体的な攪拌方法には、ホモジナイズ分散法（特開平3-174482公報参照）や、三本ロールミル分散法（特開平4-359077公報参照）を例示できるが、これらに限られない。

漆塗料は不均一であるから、エマルション粒子をこのように微粒化することにより、優れた光沢を与える塗膜を得ることができる。微粒子化のサイズは前述の通りである。

【0019】

本発明の原料生漆に、所望により前述の「ナヤシ」又は「クロメ」処理を施すと、脱水精製コロイダル貴金属含有漆系塗料が得られる。クロメ加熱処理を45℃以下で行うと、ラッカーゼ酵素の活性を維持することができるので、漆塗膜を室温加湿乾燥することができる。生漆の脱水処理を温度90～100℃において1～数時間行うこともできる。この処理を施した漆の乾燥には、加熱乾燥が必要である。

塗膜の乾燥は、常温での加湿乾燥と高温での熱硬化とに大別される。加湿乾燥の代表的な条件は、ラッカーゼ酵素の作用を活用し、湿度40～80%RH、温度20～30℃である。加熱乾燥は、ラッカーゼ酵素の作用を活用しない乾燥であり、150～200℃で加熱乾燥する。

漆塗膜の厚さは、適宜選択できるが、好ましい漆塗膜の厚さは10～80μmである。

【0020】

本発明の漆系塗料は、種々の基材に塗布して塗膜を形成することができる。基材としては、木材、金属、合成樹脂等特に限定されないが、木材が好ましい。塗布の方法は特に限定されず、従来行われている通常の方法が使用できる。高級木製品への漆塗りに本発明の漆系塗料を使用すると特にその効果が顕著である。これらの木製品としては、紫檀板、黒檀板、ケヤキ材、唐木、ヒノキ材等が例示できる。塗装品への応用の例としてわが国伝統の調度品、工芸品、美術品が含まれ、応用例には、各種の仏具も対象とすることができる。

【0021】

本発明の漆塗料は高級塗装の用途に使用することが好ましい。

本発明の漆塗料は、伝統的な塗装法に匹敵する塗膜を与えることができる。伝統的塗装法における白檀塗装や玉虫塗りとは、下地塗装の上に漆液で金箔や銀箔を固着させ、その上に飴色の透漆や染料で着色した赤色の漆を塗装して仕上げる技法であり、高級な変わり塗りとして知られているものである。本発明に係るコロイダル金含有漆系塗料又はコロイダル銀含有漆系塗料（以下、それぞれ「コロイダル金漆」又は「コロイダル銀漆」とも略称する。）を用いれば、金箔や銀箔を下地に固着することなくメタリック感のある変わり塗りが可能となる。

【0022】

また、微量な蛋白質を検出するのに金コロイドが使われる。これは金コロイドが蛋白質に選択的に吸着する性質を利用したものである。漆はW/O型のエマルションであり、ゴム質（多糖）と含窒素物（糖蛋白）がウルシオール中に分散した組成系になっている。このエマルション中に金や銀などのコロイドが進入することにより、多糖や糖蛋白に吸着して漆液自体がゾル状態になり貴金属のコロイド色に着色される。

以下に実施例により発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0023】

（実施例1）

水分25%を含む中国産生漆100グラムに塩化金酸の水溶液を還元して得られた10%濃度の金コロイド水性液0.5グラムを加えてニーダーミキサーで2時間混練りし、残存水分5%の漆液に調製した。これを美吉野紙でろ過精製し透明感のあるコロイダル金漆を得た。このコロイダル金漆を25マイクロメートルのフィルムアプリーケーターでガラス板に塗布して解析用の試料を作成し試験に供した。

また、10%濃度の金コロイド水性液0.5gを使用する替わりに、10%濃度の銀コ

ロイド水性液 5 g を使用する以外は全く同様にしてコロイダル銀漆を得た。同様に解析用の試料を作成して試験に供した。

市販の生漆及び素クロメ漆と比較したところ、次の表 1 に示すような結果を得た。

【0024】

【表 1】

	硬化乾燥時間 (時間: 分)	鉛筆硬度 (48時間後)	塗膜の色	紫外線照射後の光沢保持率 (60° 反射 (%))		
				0 時間	4 時間	8 時間
市販の生漆 (比較)	14 : 00	3 H	茶褐色	78	67	42
市販の素クロメ漆 (比較)	12 : 00	2 H	茶褐色	78	70	67
コロイダル金漆 (発明)	10 : 00	3 H	赤色	100	95	90
コロイダル銀漆 (発明)	10 : 00	3 H	黄色	100	94	93

【0025】

上記の試験に用いた紫外線照射は、波長 365 nm、照度 2.5 mW/cm²、照射距離 100 mm で行った。尚、本紫外線照射の 7.5 時間は屋外暴露の紫外線 1 年に相当するものである。

また、光沢計として堀場製作所 (株) 製のグロスチェッカー IG-330 を使用した。

【0026】

本発明の金コロイドまたは銀コロイドを添加した漆系塗料は、硬化乾燥時間が、比較用の無添加漆塗料より短かった。また、本発明の漆系塗料により得られる漆塗膜に紫外線を照射しても、比較の無添加漆塗膜と異なり、表面光沢が失われなかった。

また、このコロイダル金漆にテレピン油を 40 % 加えて希釈し、アルミニウム板に吹き付け塗装したところ、乾燥塗膜は赤紫色を呈しメタリック感のある赤玉虫塗りになった。

【0027】

(実施例 2)

水分 3 % を含む中国産朱合漆 100 グラムに塩化金酸水溶液を還元して得られた 10 % 濃度の金コロイド液 0.5 グラムを加えてアズワンハイパワーミキサーで 3,000 rpm の高速攪拌を行ったコロイダル金漆の分散粒径は 0.1 ~ 0.2 マイクロメータになり高い透明感のある赤色漆液になった。これをガラス板に 25 マイクロメータのフィルムアプリケーションで塗布して解析用の試料を作成し、漆室中で乾燥させた。塗膜は高鮮映性を発現する紅春慶色になった。

実施例 1 と同様の紫外線照射による強制耐光性試験を行ったところ、本発明の漆系塗料により得られる塗膜は耐光性に優れていることを示す結果が得られた。硬化乾燥時間も、比較用の無添加漆塗料より短かった。

【0028】

(実施例 3)

水分 3 % を含む朱合漆 100 g に 10 % 濃度の銀コロイド液 5 グラムを加えて高速攪拌機で良くかき混ぜると、淡黄色のコロイダル銀漆を得た。このコロイダル銀漆を 76 マイクロメータのフィルムアプリケーションでガラス板に塗布して解析用の試料を作成し、漆室中で乾燥させた。実施例 1 と同様の紫外線照射による強制耐光性試験を行ったところ、本発明の漆系塗料により得られる塗膜は耐光性に優れていることを示す結果が得られた。硬化乾燥時間も、比較用の無添加漆塗料より短かった。

【0029】

(実施例 4)

紫檀板製の位牌の塗料として、実施例 1 と同様にして調製したコロイダル金漆を使用した。表面光沢がありやや紫がかった赤色の落ち着いた感じを与える塗膜が得られた。紫檀

板の替わりに黒檀板を使用しても同様の効果が得られた。

【 0 0 3 0 】

(実施例 5)

実施例 3 で調製したコロイダル銀漆をケヤキ材に塗装した塗膜は高鮮映性を発現する黄
春慶色になった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一つの課題は漆塗膜に対して優れた光沢を付与し、乾燥性を向上し、耐光性を改善することである。さらに別の課題は、環境対応型の白檀塗装や玉虫塗りなど高級塗装材を提供することである。

【解決手段】 天然産生漆又はクロメ処理を施して得られた脱水精製漆及び貴金属コロイド液の混合物を微粒化したことを特徴とするコロイダル貴金属含有漆系塗料。貴金属コロイド液としては金コロイド液または銀コロイド液が例示できる。貴金属コロイドは、顔料分散安定剤により分散安定化されていてもよい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-039143
受付番号	50400249409
書類名	特許願
担当官	小菅 博 2143
作成日	平成16年 3月 3日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成16年 2月17日
-------	-------------

特願 2 0 0 4 - 0 3 9 1 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[8 0 1 0 0 0 0 2 7]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 4 月 2 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台 1 - 1

氏 名

学校法人明治大学